

ANTIMICROBIAL AND LOW-IRRITANT COSMETIC

Publication Number: 10-045563 (JP 10045563 A) , February 17, 1998

Inventors:

☐ TERA I SHIN

Applicants

☐ NOEVIR CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 08-227495 (JP 96227495) , August 08, 1996

International Class (IPC Edition 6):

☐ A61K-007/48
☐ A61K-007/00

JAPIO Class:

☐ 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY--- Medicine)

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a cosmetic having synergistically enhanced antimicrobial actions without not only manifesting primary irritation or sensitizing properties to the skin but also imparting an unpleasant feeling such as a sharply stabbing pain, a tingling pain or a prickling pain thereto when using the cosmetic.

SOLUTION: This antimicrobial and low-irritant cosmetic comprises one or more of antimicrobial metal-supporting ceramics and one or more selected from the group consisting of p-hydroxybenzoic esters, phenoxyethanol, Kankohso 101 (Photosensitizer 101 (platonin)), a Kankohso 201 (Photosensitizer 201 (pionin)), Kankohso 401 (Photosensitizer 401 (luminex)), hinokitiol, an N-long- chain acyl basic amino acid derivative and its acid addition salt and zinc oxide used in combination. Silver, copper and zinc are preferred as the antimicrobial metal to be supported. A calcium compound, zinc oxide, zirconium oxide, titanium oxide, magnesium oxide, aluminum oxide, silicon oxide, talc and zeolite are preferred as the ceramics.

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 5762463

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45563

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/48			A 6 1 K 7/48	
7/00			7/00	B
				C
				D
				W
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 11 頁)				

(21)出願番号	特願平8-227495	(71)出願人	000135324 株式会社ノエビア
(22)出願日	平成8年(1996)8月8日		兵庫県神戸市中央区港島中町6丁目13番地の1
		(72)発明者	寺井 慎 滋賀県八日市市岡田町字野上112-1 株 式会社ノエビア滋賀中央研究所内
		(74)代理人	竹井 増美

(54)【発明の名称】 抗菌性低刺激化粧料

(57)【要約】

【課題】 相乗的に増強された抗菌作用を有し、且つ皮膚に対し一次刺激性や感作性を示さないだけでなく、化粧料使用時の刺すような痛みやヒリヒリ感、チクチク感といった不快感をも与えない化粧料を得る。

【解決手段】 抗菌性金属担持セラミックスの1種又は2種以上と、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール、感光素101号(プラトニン)、感光素201号(ピオニン)、感光素401号(ルミネキス)、ヒノキチオール、N-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体及びその酸付加塩、酸化亜鉛より成る群から選択される1種又は2種以上を併用して含有させる。担持させる抗菌性金属としては銀、銅、亜鉛が好ましく、セラミックスとしてはカルシウム化合物、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、タルク及びゼオライトが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌性金属担持セラミックスの1種又は2種以上と、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール、感光素101号（プラトニン）、感光素201号（ピオニン）、感光素401号（ルミネキス）、ヒノキチオール、N-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体及びその酸付加塩、酸化亜鉛より成る群から選択される1種又は2種以上を含有することを特徴とする、抗菌性低刺激化粧料。

【請求項2】 抗菌性金属担持セラミックスが、銀、銅、亜鉛より選択される1種又は2種以上を担持させたものであることを特徴とする、請求項1に記載の抗菌性低刺激化粧料。

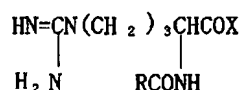
【請求項3】 セラミックスが、カルシウム化合物、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、タルク及びゼオライトより選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の抗菌性低刺激化粧料。

【請求項4】 カルシウム化合物がリン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト及び炭酸カルシウムより選択される1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項3に記載の抗菌性低刺激化粧料。

【請求項5】 N-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体及びその酸付加塩が、一般式（1）、一般式（2）及び一般式（3）で示されるものであることを特徴とする、請求項1～請求項4に記載の抗菌性低刺激化粧料。

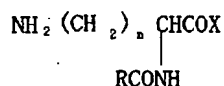
【化1】

一般式（1）



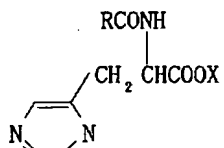
【化2】

一般式（2）



【化3】

一般式（3）



（但し、一般式（1）～一般式（3）中、RCOは炭素数6～20の飽和又は不飽和の脂肪酸残基、Xは-NH₂、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉又は

-OCH₂C₆H₅を示し、一般式（2）中、nは3又は4を示す。）

【請求項6】 抗菌性金属担持セラミックスの配合量が0.1～10.0重量%、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール、感光素101号（プラトニン）、感光素201号（ピオニン）、感光素401号（ルミネキス）、ヒノキチオール、N-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体及びその酸付加塩、酸化亜鉛の配合量が、それぞれ0.01～0.2重量%、0.05～0.3重量%、0.0001～0.002重量%、0.0001～0.002重量%、0.0001～0.1重量%、0.001～0.5重量%、0.1～30.0重量%であることを特徴とする、請求項1～請求項5に記載の抗菌性低刺激化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた抗菌性を有し、細菌、かび等の微生物により汚染されることのない、安定で且つ皮膚に対する刺激性の低い化粧料に関する。さらに詳しくは、抗菌性金属担持セラミックスの1種又は2種以上と、パラオキシ安息香酸エステル類等抗菌作用を有する物質の1種又は2種以上を含有して成る、抗菌性の高い低刺激化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、化粧水、乳液、クリーム等、水を含有する化粧料においては、製造時及び使用時における細菌、かび等の微生物の混入による変質を防止するため、種々の防腐防黴剤が使用されてきた。かかる防腐剤としては、イソプロピルメチルフェノール、パラオキシ安息香酸エステル、フェノキシエタノール、ヒノキチオール等のフェノール類、安息香酸及びその塩、サリチル酸及びその塩、デヒドロ酢酸及びその塩、ソルビン酸及びその塩等の酸類、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム類、塩酸アルキルアミノエチルグリシン、塩化ステアリルヒドロキシエチルベタインナトリウム等の両性界面活性剤、感光素等が用いられている。

【0003】しかし、上記の防腐防黴剤には皮膚に対する一次刺激性、感作性或いは光感作性の報告されているものが多く、安全性の面から化粧品原料基準において配合量が規制されており、実際に有効な抗菌活性を示す量を配合できないことが多い。さらに、皮膚に対して発赤、発疹、浮腫といった刺激或いは感作反応を示さなくても、化粧料を使用する際に刺すような痛みやヒリヒリする感じ又はチクチクする感じといった不快感を与えることも知られている。また、化粧料の基剤や他の配合成分との相互作用により、十分な抗菌活性を示さない場合もある。

【0004】たとえば、イソプロピルメチルフェノール

ル、パラオキシ安息香酸エステル、ソルビン酸等の油性防腐防黴剤は、高分子増粘剤や粉体を含む化粧料に配合した場合、吸着等により抗菌活性が低下する。また、界面活性剤を含有する化粧料においては、界面活性剤ミセルへの取り込みによりやはり抗菌活性の低下が見られる。かといって、十分な抗菌活性を期待して多量を配合すると、低温での結晶析出等、製品の安定性上の問題が生じる。

【0005】また、安息香酸塩、サリチル酸塩、デヒドロ酢酸塩等の水溶性防腐防黴剤は、化粧料のpHが弱酸性でないと有効ではなく、酸性下にて使用する場合であっても、酸性が強くなるに従い水に対する溶解度が低下し、結晶の析出を来すことがある。

【0006】さらに、第4級アンモニウム類や両性界面活性剤については、皮膚刺激性、眼粘膜刺激性が認められたり、発泡しやすい、酸性側で抗菌活性が低下する、陰イオン性物質との相互作用等の実使用上の問題がある。

【0007】また、上記の有機系の抗菌剤の他に、無機系の抗菌性組成物として抗菌性金属を担持させたセラミックスが検討され、歯磨き、洗口剤といった口腔用組成物への応用が古くからなされており、アトピー性皮膚炎の治療への応用（特開平6-285131）やこれを含有する抗菌性化粧料（特開平7-101821）が開示されている。しかし、抗菌性金属担持セラミックス単独では、複雑な処方系においては、10重量%程度を配合しても十分な抗菌防黴作用を得ることができなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明においては、化粧料基剤や他の配合成分により抗菌活性が低下することなく有効な抗菌作用を示し、且つ可能な限り防腐防黴剤の配合量を少なくして、皮膚に対し一次刺激性や感作性を示さないだけでなく、化粧料使用時の刺すような痛みやヒリヒリ感、チクチク感といった不快感をも与えない化粧料を得ることを目的とした。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、安定性が高く、皮膚に対する刺激性の低い防腐防黴系を検討した結果、抗菌性金属担持セラミックスの1種又は2種以上と、パラオキシ安息香酸エステル類等の抗菌作用を有する物質の1種又は2種以上とを併用して含有させることにより、相乗的に抗菌活性が向上するばかりか、皮膚に対する刺激性や不快感が著しく低減することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明において使用する抗菌性金属担持セラミックスとしては、銀、銅、亜鉛の1種又は2種以上をカルシウム化合物、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、タルク及びゼオライトといったセラミックスに担持させたものが好ましく、特にリン酸カルシウム、ヒ

ドロキシアパタイト、炭酸カルシウム等のカルシウム化合物に担持させたものが好ましい。これらは銀、銅、亜鉛より選択した抗菌性金属の塩をセラミックスに担持させた後、抗菌性金属の融点以上の温度で焼成して得ることができる。化粧料への配合量は、0.1～10.0重量%程度の低濃度で十分である。

【0011】本発明において、抗菌性金属担持セラミックスと併用する抗菌作用を有する物質としては、パラオキシ安息香酸エステル類、フェノキシエタノール、感光素101号（プラトニン）、感光素201号（ピオニン）、感光素401号（ルミネクス）、ヒノキチオール、N-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体及びその酸付加塩、酸化亜鉛が挙げられ、これらより1種又は2種以上を選択して配合する。

【0012】パラオキシ安息香酸エステル類としては、パラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸ブチルが挙げられる。本発明においては抗菌性金属担持セラミックスとの併用により抗菌活性の相乗的な向上が認められるため、これらの配合量としては0.01～0.2重量%程度で十分である。

【0013】フェノキシエタノールについては、本発明においては0.05～0.3重量%程度の配合で十分な抗菌活性を得ることができる。また、感光素101号（プラトニン）、感光素201号（ピオニン）、感光素401号（ルミネクス）については、それぞれ0.0001～0.002重量%程度の配合で十分である。ヒノキチオールについては、0.0001～0.1重量%の配合が適当である。

【0014】N-長鎖アシル塩基性アミノ酸誘導体及びその酸付加塩としては、次の一般式（1）、一般式（2）及び一般式（3）で示されるものが好ましく、これらより1種又は2種以上を選択して用いる。

【化1】

【化2】

【化3】（但し、一般式（1）～一般式（3）中、RCOは炭素数6～20の飽和又は不飽和の脂肪酸残基、Xは-NH₂、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉又は-OCH₂C₆H₅を示し、一般式（2）中、nは3又は4を示す。）

【0015】たとえば、N-カプロイル-L-アルギニンメチルエステル塩酸塩、N-ラウロイル-L-アルギニンエチルエステル-DL-ピロリドンカルボン酸塩、N-パルミトイル-L-アルギニンエチルエステル塩酸塩、N-ココイル-L-アルギニンエチルエステル-DL-ピロリドンカルボン酸塩、N-カプロイル-L-リジンメチルエスエル塩酸塩、N-ラウロイル-L-リジンエチルエステル-DL-ピロリドンカルボン酸塩、N-ミリスチル-L-リジンプロピルエステル塩酸塩、N-ココイル-L-リジンメチルエステル-DL-ピロリドンカルボン酸塩、N-ステアロイル-L-ヒスチジン

メチルエステル塩酸塩、N-オレオイル-L-ヒスチジンエチルエステル-DL-ピロリドンカルボン酸塩等が例示される。配合量としては、0.001~0.5重量%程度が適当である。

【0016】酸化亜鉛は、粉体系化粧品において白色顔料として使用される。本発明における配合量は、通常化粧品に配合される量でよいが、0.1~30.0重量%程度が適当である。

【0017】

【作用】抗菌性金属担持セラミックス単独では、化粧品組成物に配合する場合、10.0重量%を配合しても十分な抗菌活性を得ることはできなかった。しかしながら、本発明においてはパラオキシ安息香酸エステル類等の抗菌性物質と併用することにより相乗的な抗菌作用の増強が認められるため、0.1~10.0重量%程度の抗菌性金属担持セラミックスにより十分な防菌防黴作用を得ることができる。また本発明においては、少量の抗菌性金属担持セラミックスと抗菌性物質により抗菌活性を発揮させるため、皮膚や眼に対する刺激性や不快感を緩和し得る。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係る発明は、特に水を多く含有する系や、外相が水相であるO/W型の乳化系に有用であり、化粧水、乳液、クリーム等の皮膚化粧品、メイクアップベースローション又はクリーム、乳液状又はクリーム状ファンデーション、乳化型アイカラー又はチークカラー、水性懸濁型のアイライナー、乳化型のアイライナー又はマスカラ等のメイクアップ化粧品、クレンジングローション、クレンジングジェル、液体石けん等の洗浄化粧品、シャンプー、ヘアーリンス等の毛髪用化粧品等として提供できる。また、滅菌処理のしにくい粉体を多量に含有する化粧品においても、良好に実施し得る。

【0019】

【実施例】さらに本発明の特徴について、実施例により詳細に説明する。まず、本発明に係る化粧水として、実施例1~実施例3の処方を表1に示す。これらは、表1中(1)~(7)の各成分を順次(8)に添加し、均一に混合、分散して調製する。

【表1】

配 合 成 分	配 合 量 (重量%)		
	実施例1	実施例2	実施例3
1 エタノール	7.00	7.00	7.000
2 1,3-ブチレングリコール	6.00	6.00	6.000
3 グリセリン	2.00	2.00	2.000
4 ポリオキシエチレン(50E.O.) 硬化ヒマシ油	0.60	0.60	0.600
5 銀担持ヒドロキシアパタイト	3.00	3.00	3.000
6 パラオキシ安息香酸メチル フェノキシエタノール 感光素101号	0.05	0.05	0.001
7 香料	0.06	0.06	0.060
8 精製水	81.29	81.29	81.299

【0020】次いで本発明に係る乳液として、実施例4~実施例6の処方を表2に示す。これらは次のようにして調製する。まず、表2中(1)~(6)の油相成分を混合し、加熱融解して75℃に保つ。一方、(7)~(11)の水

相成分を混合し、加熱融解後(12)を分散させて75℃とし、これに前記油相を攪拌しながら添加して乳化する。冷却後、40℃にて(13)を添加、混合する。

【表2】

配 合 成 分	配 合 量 (重量%)		
	実施例 4	実施例 5	実施例 6
1 スクワラン	4. 0	4. 0	4. 0
2 トリ2-エチルヘキサン酸 グリセリル	2. 0	2. 0	2. 0
3 2-エチルヘキサン酸セチル	3. 0	3. 0	3. 0
4 セタノール	0. 6	0. 6	0. 6
5 ステアリルアルコール	0. 4	0. 4	0. 4
6 ソルビタンモノステアリン酸 エステル	1. 2	1. 2	1. 2
7 1,3-ブチレングリコール	6. 0	6. 0	6. 0
8 グリセリン	4. 0	4. 0	4. 0
9 ポリオキシエチレン(20E. 0.) ソルビタンモノステアリン酸 エステル	0. 8	0. 8	0. 8
10 N-ココイル-L-アルギニン メチルエステル-DL- ピロリドンカルボン酸塩	0. 1	0. 1	0. 1
11 精製水	72. 8	72. 8	72. 8
12 銀担持リン酸カルシウム	5. 0	2. 5	1. 0
銅担持リン酸カルシウム		2. 5	2. 0
亜鉛担持リン酸カルシウム			2. 0
13 香料	0. 1	0. 1	0. 1

【0021】次に、本発明に係るクリームである実施例7～実施例9の処方を、表3に示す。これらは次のようにして調製する。(1)～(7)の油相成分を混合、加熱して75℃とする。一方、(8)～(11)の水相成分を混合加熱

し、(12)を分散後75℃とする。これに前記油相を添加して乳化し、冷却後40℃にて(13)を添加する。

【表3】

配 合 成 分	配 合 量 (重量%)		
	実施例 7	実施例 8	実施例 9
1 ステアリルアルコール	6. 000	6. 0000	6. 00000
2 ステアリン酸	2. 000	2. 0000	2. 00000
3 水素添加ラノリン	4. 000	4. 0000	4. 00000
4 スクワラン	9. 000	9. 0000	9. 00000
5 オクチルドデカノール	10. 000	10. 0000	10. 00000
6 ポリオキシエチレン(25E. 0.) セチルエーテル	3. 000	3. 0000	3. 00000
7 グリセリルモノステアリン酸 エステル	2. 000	2. 0000	2. 00000
8 1,3-ブチレングリコール	6. 000	6. 0000	6. 00000
9 N-ココイル-L-アルギニン エチルエステル-DL- ピロリドンカルボン酸塩	0. 200	0. 2000	0. 20000
10 パラオキシ安息香酸エチル 感光素201号 感光素401号	0. 020	0. 0010	0. 01000 0. 00002
11 精製水	52. 680	52. 6990	52. 68980
12 銅担持炭酸カルシウム	5. 000	5. 0000	5. 00000
13 香料	0. 100	0. 1000	0. 10000

【0022】

〔実施例10〕 メイクアップベースクリーム

(1)ステアリン酸 12. 00 (重量%)
(2)セタノール 2. 00

(3) 自己乳化型グリセリルモノステアリン酸エステル	2. 0 0
(4) パラオキシ安息香酸プロピル	0. 0 1
(5) プロピレングリコール	1 0. 0 0
(6) 水酸化カリウム	0. 3 0
(7) 精製水	6 6. 0 9
(8) 香料	0. 1 0
(9) 亜鉛担持ヒドロキシアパタイト	6. 0 0
(10) 二酸化チタン	1. 0 0
(11) ベンガラ	0. 1 0
(12) 黄酸化鉄	0. 4 0

製法：(9)～(12)を(5)で練り、これを(6)，(7)の水相成分に添加，混合し、70℃に加熱する。一方、(1)～(4)に(8)を添加する。
の油相成分を混合，加熱して70℃とし、これを前記水相に攪拌しながら添加して乳化する。乳化後冷却して40℃にて(8)を添加する。

【0023】

〔実施例11〕 乳液状ファンデーション

(1) ステアリン酸	2. 4 (重量%)
(2) モノステアリン酸プロピレングリコール	2. 0
(3) セトステアリルアルコール	0. 2
(4) 液状ラノリン	2. 0
(5) 流動パラフィン	3. 0
(6) ミリスチン酸イソプロピル	8. 5
(7) カルボキシメチルセルロースナトリウム	0. 2
(8) ベントナイト	0. 5
(9) プロピレングリコール	4. 0
(10) トリエタノールアミン	1. 1
(11) N-ミリストイル-L-リジニエチルエステル塩酸塩	0. 1
(12) 精製水	5 7. 7
(13) 香料	0. 1
(14) 銀担持酸化チタン	4. 5
(15) 酸化チタン	3. 7
(16) タルク	4. 0
(17) ベンガラ	3. 0
(18) 黄酸化鉄	2. 5
(19) 黒酸化鉄	0. 5

製法：(14)～(19)の顔料を混合後、粉碎機により粉碎する。(12)を70℃に加熱し、(8)を加えてよく膨潤させ、これにあらかじめ(7)を(9)に分散させたものを加え、さらに(10)，(11)を添加し、溶解させる。(1)～(6)の油相成分は混合し、加熱，融解して80℃とする。前記顔料を水相に攪拌しながら加え、コロイドミルを通して75℃とし、前記油相を攪拌しながら加えて乳化し、冷却後40℃にて(13)を添加する。

【0024】

〔実施例12〕 クリーム状ファンデーション

(1) ステアリン酸	5. 0 0 (重量%)
(2) 親油型グリセリルモノステアリン酸エステル	2. 5 0
(3) モノラウリン酸プロピレングリコール	3. 0 0
(4) セトステアリルアルコール	1. 0 0
(5) 流動パラフィン	7. 0 0
(6) ミリスチン酸イソプロピル	8. 0 0
(7) パラオキシ安息香酸ブチル	0. 0 1
(8) ソルビトール	3. 0 0
(9) トリエタノールアミン	1. 2 0
(10) 精製水	4 5. 6 9
(11) 香料	0. 1 0

(12)銅担持酸化亜鉛	2. 5 0
(13)酸化チタン	8. 0 0
(14)カオリン	5. 0 0
(15)タルク	2. 0 0
(16)ベントナイト	1. 0 0
(17)ベンガラ	2. 6 0
(18)黄酸化鉄	2. 1 0
(19)黒酸化鉄	0. 3 0

製法：(12)～(19)の顔料を混合後、粉碎機により粉碎する。(8)～(10)を混合、溶解させ、加熱する。(1)～(6)の油相成分は混合し、加熱、融解して80℃とする。前記顔料を水相に攪拌しながら加え、コロイドミルを通し

て75℃とし、前記油相を攪拌しながら加えて乳化し、冷却後40℃にて(11)を添加する。

【0025】

〔実施例13〕 乳化型アイカラー

(1)ステアリン酸	8. 0 0 (重量%)
(2)白色ワセリン	15. 0 0
(3)パルミチン酸イソプロピル	5. 0 0
(4)ラノリン	5. 0 0
(5)1,3-ブチレングリコール	5. 0 0
(6)トリエタノールアミン	2. 0 0
(7)フェノキシエタノール	0. 1 5
(8)精製水	56. 1 8
(9)香料	0. 1 5
(10)亜鉛担持酸化ジルコニウム	2. 0 0
(11)赤色221号	0. 0 2
(12)グンジョウ	1. 5 0

製法：(5)～(8)の水相成分を混合、溶解して加熱し、これにあらかじめ混合、粉碎した(10)～(12)を添加、分散し、75℃に加熱する。これにあらかじめ混合、加熱し

て均一とした(1)～(4)を攪拌しながら添加して乳化し、冷却後(9)を添加、混合する。

【0026】

〔実施例14〕 パウダーファンデーション

(1)タルク	33. 8 5 (重量%)
(2)マイカ	20. 0 0
(3)ナイロンパウダー	15. 0 0
(4)酸化チタン	10. 0 0
(5)酸化亜鉛	2. 5 0
(6)亜鉛担持タルク	2. 5 0
(7)ベンガラ	3. 0 0
(8)黄酸化鉄	2. 5 0
(9)黒酸化鉄	0. 5 0
(10)スクワラン	5. 0 0
(11)ミリスチン酸オクチルドデシル	2. 5 0
(12)マカデミアンナッツ油	2. 5 0
(13)香料	0. 1 5

製法：(1)～(9)を混合し、粉碎機を通して粉碎する。これを高速ブレンダーに移し、(10)～(13)を添加、混合し、均一とする。これを粉碎機で処理し、ふるいを通し

粒度をそろえた後、金皿に充填し圧縮成型する。

【0027】

〔実施例15〕 エマルション型アイライナー

(1)ステアリン酸	3. 5 0 (重量%)
(2)ミツロウ	2. 0 0
(3)カルナウバロウ	0. 5 0
(4)マイクロクリスタリンワックス	5. 0 0

(5) パラオキシ安息香酸ブチル	0.01
(6) 1,3-ブチレングリコール	7.00
(7) トリエタノールアミン	1.50
(8) パラオキシ安息香酸メチル	0.10
(9) 精製水	48.79
(10) 香料	0.10
(11) 3.0重量%ベントナイト分散液	20.00
(12) 銀担持酸化ケイ素	1.50
(13) 銅担持酸化チタン	1.50
(14) 酸化チタン	6.50
(15) カーボンブラック	2.00

製法：(1)～(5)の油相成分を混合、加熱して溶解させ、これに(6)～(9)の水相成分を混合、加熱し、攪拌しながら加えて乳化する。次いで、この乳化物に(11)～(15)を加え、コロイドミルを通して分散させた後冷却し、40℃にて(10)を加える。
【0028】

〔実施例16〕 エマルジョン樹脂型マスカラ

(1) 50.0重量%酢酸ビニルエマルジョン	30.0 (重量%)
(2) カルボキシメチルセルロースナトリウム	1.0
(3) 1,3-ブチレングリコール	3.0
(4) フェノキシエタノール	0.1
(5) パラオキシ安息香酸メチル	0.1
(6) 銀担持酸化マグネシウム	0.5
(7) 亜鉛担持酸化アルミニウム	0.5
(8) 銅担持ヒドロキシアパタイト	1.0
(9) 酸化チタン	8.0
(10) カーボンブラック	1.6
(11) ベンガラ	0.4
(12) 精製水	53.8

製法：(12)に(2)～(5)を添加して溶解させ、次いで(6)～(11)を添加し、コロイドミルを通して分散させる。これに(1)を加え、均一に分散させる。
【0029】

〔実施例17〕 シャンプー

(1) アルキルエーテル硫酸ナトリウム	18.000 (重量%)
(2) ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	2.000
(3) N-ステアロイル-L-リジンプロピルエステル -DL-ピロリドンカルボン酸塩	0.050
(4) 黄色4号	0.001
(5) 銀担持ゼオライト	2.500
(6) 香料	0.200
(7) 精製水	77.249

製法：(1)～(6)を順次(7)に添加し、均一に混合し溶解、分散させる。
【0030】

〔実施例18〕 ヘアーリンス

(1) セタノール	2.00 (重量%)
(2) 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2.00
(3) シリコーン油	3.00
(4) ポリオキシエチレン(10E.0.)オレイル エーテル	1.00
(5) グリセリン	3.00
(6) ヒノキチオール	0.02
(7) 亜鉛担持リン酸カルシウム	1.00
(8) 香料	0.15

(9)精製水

87.83

製法：(9)に(5)～(7)を加え、70℃に加熱する。一方、(1)～(4)を混合、溶解して70℃に加熱する。この油相を攪拌しながら先に調製した水相に徐々に加えて予

備乳化し、ホモミキサーにより均一とした後冷却し、40℃にて(8)を添加する。

【0031】

【実施例19】 クレンジングジェル

(1)グリセリン	15.000 (重量%)
(2)1,3-ブチレングリコール	10.000
(3)無水ケイ酸	7.000
(4)ポリオキシエチレン(20E.O.)ラウリルエーテル	5.000
(5)ポリオキシエチレン(50E.O.)硬化ヒマシ油	2.500
(6)銀、亜鉛担持ヒドロキシアパタイト	5.000
(7)カルボキシビニルポリマー	0.500
(8)水酸化カリウム	0.450
(9)感光素201号	0.001
(10)香料	0.100
(11)精製水	54.449

製法：(3)、(7)を(11)に添加して均一とした後、(6)を分散させ、(1)及び(2)に(4)、(5)を溶解させて加え、70℃に加熱して均一に溶解させる。次いで冷却して40℃にて(9)、(10)を添加し、最後に(8)を加えて中和する。

膚刺激性及び使用時の不快感について評価を行った。試料としては、実施例1、4、7と実施例10～実施例19を用いた。また同時に、表4に示す比較例についても同様に評価を行った。

【表4】

【0032】次に、上記の実施例につき、抗菌活性、皮

比較例	比較対象となる実施例	抗 菌 成 分	配合量 (重量%)
1	実施例1	パラオキシ安息香酸メチル	0.05
2	実施例4	銀担持炭酸カルシウム	5.00
3	実施例7	銅担持炭酸カルシウム	5.00
4	実施例10	パラオキシ安息香酸メチル	0.20
5	実施例11	銀担持酸化チタン	4.50
6	実施例12	パラオキシ安息香酸ブチル	0.05
7	実施例16	フェノキシエタノール	0.50
8	実施例17	銀担持ゼオライト	2.50
9	実施例18	ヒノキチオール	0.02

【0033】(1)抗菌活性の評価 比較例1～9、実施例1～19、感光素201号をそれぞれ培養して、2週間後の

(*Escherichia coli*)、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)、緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、及びアクネ菌 (*Propionibacterium acnes*) を、真菌としてカンジダ (*Candida albicans*)、黒カビ (*Aspergillus niger*) 及びフケ菌 (*Pityrosporum ovale*) を用い、試料1g当たり細菌は 10^6 個、真菌は 10^5 個を植菌

生菌数を測定し、細菌については死滅した場合、真菌については生菌数が $1/1000$ 以下となった場合に抗菌活性は十分であると判断した。評価結果は表5において、十分な抗菌活性の認められた場合を○、認められなかった場合を×として示した。

【表5】

試料	抗 菌 活 性 評 価 結 果						
	大腸菌	黄色ブドウ球菌	緑膿菌	アクネ菌	カンジダ	黒カビ	フケ菌
実 施 例	1	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	○	○
	13	○	○	○	○	○	○
	14	○	○	○	○	○	○
	15	○	○	○	○	○	○
	16	○	○	○	○	○	○
比 較 例	17	○	○	○	○	○	○
	18	○	○	○	○	○	○
	19	○	○	○	○	○	○
	1	○	○	×	○	○	×
	2	×	×	×	×	×	×
	3	×	×	×	×	×	×
	4	○	○	×	×	○	×
	5	×	×	×	×	×	×
	6	○	○	×	○	○	○
	7	○	○	×	○	×	×
例	8	○	○	×	×	×	×
	9	×	○	×	○	×	×
	10	○	○	×	○	×	×

【0034】表5において明らかなように、本発明の実施例においては、いずれも細菌及び真菌の双方に対して十分な抗菌活性が認められていた。これに対し、抗菌性金属担持セラミックスのみを含有する比較例2、3、5及び8においては、ほとんどの試験菌に対して抗菌活性が認められていなかった。また、パラオキシ安息香酸メチル等の抗菌性物質を相当量含有する比較例1、4、6、7、9及び10においても、一部の試験菌に対し合格基準を満たしていなかった。

【0035】(2)皮膚刺激性の評価 各試料について、男性パネラー30名を用いて48時間の閉塞貼付試験を行い、表6に示す判定基準により評価し、30名の皮膚刺激指数の平均値を求めた。なお、実施例17～実施例19と比較例8～比較例10については、1.0重量%水溶液を試験に用いた。

【表6】

皮 膚 状 態	皮膚刺激指数
紅斑発生を認めない	0
わずかに紅斑発生を認める	1
明確に紅斑発生を認める	2
中程度の紅斑発生を認める	3
著しい紅斑発生を認める	4
浮腫の発生を認めない	0
わずかに浮腫の発生を認める	1
明確に浮腫の発生を認める	2
中程度の浮腫の発生を認める	3
1mmを超える浮腫の発生を認める	4

【0036】(3)使用時の不快感の評価 女性パネラー20名を1群とし、各群に各試料をそれぞれ使用させ、塗布後30秒から1分後の間に感じる刺すような痛み、ヒリヒリ感、チクチク感といった不快感について評価させた。評価結果は、「非常に強く感じる；5点」、「やや強く感じる；4点」、「感じる；3点」、「少し感じる；2点」、「微妙に感じる；1点」、「感じない；0点」として評価し、20名の平均値にて示した。この際にも、実施例17～実施例19及び比較例8～比較例10については、1.0重量%水溶液により試験を行った。以上の結果は表7にまとめて示した。

【0037】

【表7】

試 料	皮膚刺激指数	使用時の不快感
実 施 例	1	0.23
	4	0.13
	7	0.37
	10	0.20
	11	0.27
	12	0.33
	13	0.27
	14	0.13
	15	0.43
	18	0.47
比 較 例	17	0.33
	18	0.37
	19	0.40
	1	0.23
	2	0.17
	3	0.20
	4	0.53
	5	0.30
	6	1.33
	7	1.97
例	8	0.37
	9	0.37
	10	0.53

表7において、本発明の実施例については、いずれにおいても皮膚刺激性は認められておらず、使用時の不快感も微妙に感じられる程度である。これに対して、パラオキシ安息香酸メチル0.2重量%を含有する比較例4、パラオキシ安息香酸ブチルを0.05重量%含有する比較例6、フェノキシエタノールを0.5重量%含有する比較例7についてかなりの不快感が認められていた。また、比較例6及び比較例7については、若干の皮膚刺激性を認めていた。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により抗菌作用が相乗的に強化され、しかも皮膚刺激性のみならず、使用時の刺すような痛み、ヒリヒリ感、チクチク感といった不快感もほとんど感じられない抗菌性化粧料を得ることができた。